



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000030686 A**(43) Date of publication of application: **28 . 01 . 00**

(51) Int. Cl.

H01M 2/16
// C08J 9/00
H01M 10/40

(21) Application number: **11118004**(22) Date of filing: **26 . 04 . 99**(30) Priority: **27 . 04 . 99 JP 10116838**(71) Applicant: **SUMITOMO CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **SHINOHARA YASUO**
TSUJIMOTO YOSHIFUMI
NAKANO TSUYOSHI

(54) **NON-AQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY
 SEPARATOR AND LITHIUM SECONDARY
 BATTERY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a safe battery with a high shorting temperature by using a separator containing a base material made of fabric, nonwoven fabric, paper or porous film, heat resistant nitrogen-containing aromatic polymer, and ceramic powder.

SOLUTION: A base material contains organic fiber and/or inorganic fiber and is 40 g/m² or less in weight per a unit area and 70 μm or less in thickness. Organic fiber is formed of thermoplastic polymer, while inorganic

fiber is made of glass fiber. A separator contains 10 weight % or more of thermoplastic polymer melting at 260°C or less, and the thermoplastic polymer is melted according to the increase of temperature so as to close cavities in the separator. Heat resistant nitrogen-containing aromatic polymer is aromatic polyimide or aromatic polyamide, while ceramic powder is metal oxide metal nitride, or metal carbide with a primary mean grain size of 1.0 μm or less. A slurry solution, in which ceramic powder is dispersed in a polar organic solvent solution containing heat resistant nitrogen-containing aromatic polymer, is prepared so as to be applied to the base material and dried then.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-30686

(P2000-30686A)

(43) 公開日 平成12年1月28日 (2000.1.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	P
			L
// C 0 8 J 9/00		C 0 8 J 9/00	Z
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z

審査請求 有 請求項の数17 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平11-118004	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成11年4月26日 (1999.4.26)	(72) 発明者	篠原 泰雄 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-116838	(72) 発明者	辻本 佳史 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
(32) 優先日	平成10年4月27日 (1998.4.27)	(72) 発明者	中野 強 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	100093285 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池セパレーターとリチウム二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高耐熱性でショート温度が高いという耐熱性含窒素芳香族重合体の長所を生かしつつ、さらにイオン透過性が良好で電池特性が良い非水電解質電池用セパレーターを提供する。また、過熱時にシャットダウンする安全性を備え、さらに加熱されても溶融しない、ショート温度の高い、さらに安全性に優れた非水電解質電池用セパレーターを提供する。さらに、該セパレーターを使用することにより、ショート温度の高い、さらに安全性に優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 (1) 耐熱性含窒素芳香族重合体およびセラミック粉末を含む非水電解質電池用セパレーター。

(2) 織物、不織布、紙または多孔質のフィルムからなる基材、耐熱性含窒素芳香族重合体およびセラミック粉末を含む非水電解質電池用セパレーター。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】耐熱性含窒素芳香族重合体およびセラミック粉末を含むことを特徴とする非水電解質電池セパレーター。

【請求項 2】織物、不織布、紙または多孔質のフィルムからなる基材、耐熱性含窒素芳香族重合体およびセラミック粉末を含むことを特徴とする非水電解質電池セパレーター。

【請求項 3】基材が、単位面積当たりの重量が 40 g/m^2 以下であり、かつその厚みが $70 \mu\text{m}$ 以下の基材であることを特徴とする請求項 2 に記載の非水電解質電池セパレーター。

【請求項 4】基材が、有機繊維および／または無機繊維を含む基材であることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の非水電解質電池セパレーター。

【請求項 5】有機繊維が、熱可塑性ポリマーからなることを特徴とする請求項 4 に記載の非水電解質電池セパレーター。

【請求項 6】無機繊維が、ガラス繊維であることを特徴とする請求項 4 に記載の非水電解質電池セパレーター。

【請求項 7】非水電解質電池セパレーターが、 260°C 以下で熔融する熱可塑性ポリマーをセパレーター全体に対して 10 重量%以上含み、該熱可塑性ポリマーは、温度上昇時に熔融し、該セパレーターの空隙を閉塞するポリマーであることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の非水電解質電池セパレーター。

【請求項 8】下記 (a)～(e) の工程を含む方法により製造された塗工膜からなる非水電解質電池セパレーター。

(a) 耐熱性含窒素芳香族重合体を含む極性有機溶媒溶液に、該耐熱性含窒素芳香族重合体 100 重量部に対しセラミック粉末を 1～1500 重量部分散した、 260°C 以下で熔融する熱可塑性樹脂を含んでいてもよいスラリー溶液を調製する。

(b) 該スラリー溶液を塗工して塗工膜を作成する。

(c) 該塗工膜上に該耐熱性含窒素芳香族重合体を析出する。

(d) 該塗工膜から極性有機溶媒を除去する。

(e) 該塗工膜を乾燥する。

【請求項 9】下記 (a)～(e) の工程を含む方法により製造された塗工膜からなる非水電解質電池セパレーター。

(a) 耐熱性含窒素芳香族重合体を含む極性有機溶媒溶液に、該耐熱性含窒素芳香族重合体 100 重量部に対しセラミック粉末を 1～1500 重量部分散した、 260°C 以下で熔融する熱可塑性樹脂を含んでいてもよいスラリー溶液を調製する。

(b) 該スラリー溶液を織物、不織布、紙または多孔質のフィルムからなる基材に塗工して塗工膜を作成する。

(c) 該塗工膜上に該耐熱性含窒素芳香族重合体を析出

させる。

(d) 該塗工膜から極性有機溶媒を除去する。

(e) 該塗工膜を乾燥する。

【請求項 10】請求項 8 または 9 に記載の非水電解質電池セパレーターにさらに熱可塑性ポリマーの微粒状サスペンションを塗工、乾燥し、熱可塑性樹脂の微粒子層を付設してなることを特徴とする非水電解質電池セパレーター。

【請求項 11】耐熱性含窒素芳香族重合体が芳香族ポリイミドまたは芳香族ポリアミドであることを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載の非水電解質電池セパレーター。

【請求項 12】芳香族ポリアミドが固有粘度 $1.0 \sim 2.8 \text{ dl/g}$ のパラ配向芳香族ポリアミドである請求項 11 に記載の非水電解質電池セパレーター。

【請求項 13】芳香族ポリイミドが溶媒に可溶な芳香族ポリイミドである請求項 11 に記載の非水電解質電池セパレーター。

【請求項 14】セラミック粉末が、一次粒子の平均粒径が $1.0 \mu\text{m}$ 以下であり、該セラミック粉末の含有量が、セパレーター全体の重量の 1 重量%以上 95 重量%以下であるセラミック粉末であることを特徴とする請求項 1～13 のいずれかに記載の非水電解質電池セパレーター。

【請求項 15】セラミック粉末が、金属酸化物、金属窒化物および金属炭化物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のセラミック粉末である請求項 1～14 のいずれかに記載の非水電解質電池セパレーター。

【請求項 16】金属酸化物がアルミナ、シリカ、二酸化チタンまたは酸化ジルコニウムであることを特徴とする請求項 15 に記載の非水電解質電池セパレーター。

【請求項 17】請求項 1～16 に記載の非水電解質電池セパレーターを含むことを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性含窒素芳香族重合体およびセラミック粉末を含む非水電解質電池セパレーターおよびリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】非水系の電解液を用いるリチウム一次電池またはリチウム二次電池は、その高容量および高エネルギー密度が得られるといった特性から大いに期待されている。これらの電池は、正・負極の電極間に電気絶縁性の多孔質のフィルムからなるセパレーターを介在させ、フィルムの空隙内にリチウム塩を溶解した電解液を含浸し、それらの正・負極とセパレーターを積層したり、または渦巻式に巻付けた構造が主である。リチウム二次電池は、その高容量、高エネルギー密度に起因する問題点、例えば電池内外での短絡により電池温度の上昇

が大きいことに対して、種々の安全策を講じる必要がある。このような問題点を解決するために、セパレーターに種々の工夫を加える試みがなされている。

【0003】特に、セパレーターが寄与できる安全対策としては、シャットダウン特性とショート特性が注目されている。ここに、過充電、外部または内部短絡などのトラブルにより電池温度が上がり、セパレーターの一部が溶融して空隙が閉塞され、電流が遮断されることをシャットダウン（ヒューズともいう）といい、そのときの温度をシャットダウン温度という。さらに温度が上がり、セパレーターが溶融して大きく穴があき、再び短絡することをショートといい、そのときの温度をショート温度という。シャットダウン温度を低くし、ショート温度を高くすることが非水電解質電池用セパレーターに求められている。

【0004】従来、リチウム二次電池のセパレーターとしては、厚みの薄い多孔質フィルムが使用されており、例えば、ヘキスト社製のCelgard（登録商標）がリチウム二次電池のセパレーターとして好適に用いられている。しかし、さらに耐熱性が良好でショート温度が高い非水電解質電池用セパレーターが望まれていた。

【0005】このような非水電解質電池用セパレーターの素材として、耐熱性に優れた全芳香族ポリアミド系重合体を使用することが検討されている。例えば、特公昭59-36939号公報には、芳香族重合体である、芳香族ポリアミドおよび芳香族ポリイミドの多孔質フィルムの製造方法が記載され、特公昭59-14494号公報には、芳香族ポリアミドの多孔質フィルムの製造方法が記載されており、電池用セパレーターとして使用できることが記載されている。また、特開平5-335005号公報には、du Pont社製のノーメックス（登録商標）紙（メタアラミド紙）をリチウム二次電池のセパレーターとして使用することが記載されている。同じく、特開平7-78608号公報と特開平7-37571号公報にも、メタアラミドからなる不織布または紙状シートを電池用セパレーターに使用することが記載されている。また、ポリイミドについては、特開昭62-37871号公報と特開平2-46649号公報に、非水電解液電池のセパレーターに使用することが記載されている。これらについては、耐熱性を維持しつつ、さらにイオン透過性が良好で電池特性が良いものが望まれていた。

【0006】一方、シャットダウン特性とショート特性の観点では、電池内外で短絡した場合に、電池の安全性を確保する点では、特開平3-291848号公報、特公平4-1692号公報には、熱可塑性樹脂の多孔フィルムに、加熱溶融可能な閉塞材を付設し、この閉塞材が加熱溶融されることにより微多孔膜表面を覆うことにより、電流を遮断するシャットダウン機能を電池用セパレーターに持たせることが提案されている。また、特開昭

60-52号公報、特開昭60-136161号公報には、ポリプロピレン不織布にポリエチレン系樹脂粉末を付着させ、該粉末を加熱溶融させて不織布の穴を塞いで、電池用セパレーターにシャットダウン機能を持たせることが提案されている。しかし、これらはいずれも熱可塑性樹脂を用いており、耐熱性が十分でなく、ショート温度が低く安全性の面で用途が限定される。本発明者らは、上記したような問題点がないセパレーターについて鋭意検討を重ねた結果、耐熱性含窒素芳香族重合体にセラミック粉末を含有してなるセパレーターが、高耐熱性でショート温度が高く、さらにイオン透過性も良好であることを見出した。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高耐熱性でショート温度が高いという耐熱性含窒素芳香族重合体の長を生かしつつ、さらにイオン透過性が良好で電池特性が良い非水電解質電池用セパレーターを提供することにある。

【0008】また、本発明の他の目的は、過熱時にシャットダウンする安全性を備え、さらに加熱されても溶融しない、ショート温度の高い、さらに安全性に優れた非水電解質電池用セパレーターを提供することにある。さらに本発明の目的は、該セパレーターを使用することにより、ショート温度の高い、さらに安全性に優れたリチウム二次電池を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、（1）耐熱性含窒素芳香族重合体およびセラミック粉末を含む非水電解質電池セパレーターに関するものである。

【0010】また、本発明は、（2）織物、不織布、紙または多孔質のフィルムからなる基材、耐熱性含窒素芳香族重合体およびセラミック粉末を含む非水電解質電池セパレーターに関するものである。

【0011】次に、本発明は、（3）非水電解質電池用セパレーターが、260℃以下で溶融する熱可塑性ポリマーをセパレーター全体に対して10重量%以上含み、該熱可塑性ポリマーは、温度上昇時に溶融し、該セパレーターの空隙を閉塞するポリマーである（1）または（2）に記載の非水電解質電池セパレーターに関するものである。

【0012】さらに、本発明は、（4）下記（a）～（e）の工程を含む方法により製造された塗工膜からなる非水電解質電池セパレーターに関するものである。

（a）耐熱性含窒素芳香族重合体を含む極性有機溶媒溶液に、該耐熱性含窒素芳香族重合体100重量部に対しセラミック粉末を1～1500重量部分散した、260℃以下で溶融する熱可塑性樹脂を含んでもよいスラリー溶液を調製する。

（b）該スラリー溶液を塗工して塗工膜を作成する。

（c）該塗工膜上に該耐熱性含窒素芳香族重合体を析出

させる。

(d) 該塗工膜から極性有機溶媒を除去する。

(e) 該塗工膜を乾燥する。

【0013】次いで、本発明は、(5) 下記(a)～(e)の工程を含む方法により製造された塗工膜からなる非水電解質電池セパレーターに関するものである。

(a) 耐熱性含窒素芳香族重合体を含む極性有機溶媒溶液に、該耐熱性含窒素芳香族重合体100重量部に対しセラミック粉末を1～1500重量部分散した、260℃以下で熔融する熱可塑性樹脂を含んでいてもよいスラリー溶液を調製する。

(b) 該スラリー溶液を織物、不織布、紙または多孔質のフィルムからなる基材に塗工して塗工膜を作成する。

(c) 該塗工膜上に該耐熱性含窒素芳香族重合体を析出させる。

(d) 該塗工膜から極性有機溶媒を除去する。

(e) 該塗工膜を乾燥する。

【0014】また、本発明は、(6) 本発明(1)～(5)に記載の非水電解質電池セパレーターを含むリチウム二次電池に関するものである。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳しく説明する。本発明の非水電解質電池セパレーターは、耐熱性含窒素芳香族重合体およびセラミック粉末を含むことを特徴とする。

【0016】本発明における耐熱性含窒素芳香族重合体とは、主鎖に窒素原子と芳香族環を含む重合体であり、例えば、芳香族ポリアミド(以下、「アラミド」ということがある)、芳香族ポリイミド(以下、「ポリイミド」ということがある)、芳香族ポリアミドイミドなどがあげられる。

【0017】アラミドとしては、例えばメタ配向芳香族ポリアミド(以下、「メタアラミド」ということがある。)とパラ配向芳香族ポリアミド(以下、「パラアラミド」ということがある)があげられ、多孔質になりやすい点でパラアラミドが好ましい。

【0018】ここに、パラアラミドとは、パラ配向芳香族ジアミンとパラ配向芳香族ジカルボン酸ハライドの縮合重合により得られるものであり、アミド結合が芳香族環のパラ位またはそれに準じた配向位(例えば、4、4'-ビフェニレン、1、5-ナフタレン、2、6-ナフタレン等のような反対方向に同軸または平行に延びる配向位)で結合される繰り返し単位から実質的になるものである。

【0019】具体的には、ポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)、ポリ(パラベンズアミド、ポリ(4、4'-ベンズアニリドテレフタルアミド)、ポリ(パラフェニレン-4、4'-ビフェニレンジカルボン酸アミド)、ポリ(パラフェニレン-2、6-ナフタレンジカルボン酸アミド)、ポリ(2-クロロ-パラフェニレン

テレフタルアミド)、パラフェニレンテレフタルアミド/2、6-ジクロロパラフェニレンテレフタルアミド共重合体等のパラ配向型またはパラ配向型に準じた構造を有するパラアラミドが例示される。

【0020】本発明におけるパラアラミドは、極性有機溶媒に溶けて低粘度の溶液とすることができ、塗工性が優れるので固有粘度1.0dl/g～2.8dl/gのパラアラミドであることが好ましく、さらには固有粘度1.7dl/g～2.5dl/gであることが好ましい。また、固有粘度が1.0dl/g未満では十分なフィルム強度が得られない場合がある。固有粘度が2.8dl/gを越えると安定なパラアラミド溶液となりにくく、パラアラミドが析出しフィルム化が困難となる場合がある。

【0021】ここに、極性有機溶媒としては、例えば極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒であり、具体的には、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、テトラメチルウレア等があげられるが、これらに限定されるものではない。

【0022】本発明におけるパラアラミドは、多孔質であり、フィブリル状ポリマーであることが好ましい。該フィブリル状ポリマーは、微視的には、不織布状であり、層状で多孔状の空隙を有するものであり、いわゆるパラアラミド多孔質樹脂を形成している。

【0023】本発明に用いられるポリイミドとしては、芳香族の二酸無水物とジアミンの縮重合で製造される全芳香族ポリイミドが好ましい。該二酸無水物の具体例としては、ピロメリット酸二無水物、3、3'、4、4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3、3'、4、4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2、2'-ビス(3、4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3、3'、4、4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物などがあげられる。該ジアミンの具体例としては、オキシジアニリン、パラフェニレンジアミン、ベンゾフェノンジアミン、3、3'-メチレンジアニリン、3、3'-ジアミノベンゾフェノン、3、3'-ジアミノジフェニルスルホン、1、5'-ナフタレンジアミンなどがあげられるが、本発明は、これらに限定されるものではない。本発明においては、ポリイミド溶液から直接的に多孔質フィルムを作成する場合には、溶媒に可溶なポリイミドが好適に使用できる。このポリイミドとしては、例えば、3、3'、4、4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物と、芳香族ジアミンとの重縮合物のポリイミドがあげられる。

【0024】ポリイミドに用いる極性有機溶媒としては、アラミドのところで例示したもののほか、ジメチルスルホキシド、クレゾール、およびo-クロロフェノール等が好適に使用できる。

【0025】また、本発明において、ポリイミドとしては、多孔質のものが好ましい。例えば中実フィルムを機械加工、またはレーザー加工等により穴あけして多孔質にすることができる。また、溶液流延法でポリイミドフィルムを作成する際、塗工時のポリマー濃度等のポリイミドの成形条件の制御により、多孔質のものを作成できる。また、セラミック粉末を複合化することにより、任意のポリマー濃度の溶液で、均一で、かつ微細な多孔質を形成することができる。またセラミック粉末の添加量により、透気度を制御することができる。

【0026】本発明の非水電解質電池用セパレーターは、セラミック粉末を含むことが必要である。該セラミック粉末は、耐熱性含窒素芳香族重合体と絡まって、捕捉され、非水電解質電池用セパレーター中の全体、または部分的に分散して配置している。

【0027】本発明におけるセラミック粉末は、非水電解質電池用セパレーター強度に与える影響、塗工面の平滑性の点より、一次粒子の平均粒径が $1.0 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の粉末であることがより好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。該一次粒子の平均粒径は、電子顕微鏡により得た写真を、粒子径計測器で解析する方法により測定する。セラミック粉末の一次粒子の平均粒径が $1.0 \mu\text{m}$ を超えるとき、該セパレーターは、脆くなり、塗工面も粗くなる場合がある。また、セラミック粉末の含有量は、好ましくは非水電解質電池用セパレーター重量の 1 重量%以上 9.5 重量%以下であり、さらに好ましくは 5 重量%以上 5.0 重量%以下である。セラミック粉末の含有量が、非水電解質電池用セパレーター重量の 1 重量%未満のとき、イオン透過性および電池特性の促進効果が十分でない場合があり、9.5 重量%を超えるときは、該セパレーターは、脆くなり、取り扱いが難しくなる場合がある。該セラミック粉末の形状は、特に限定はなく、球状でもランダムな形状でも使用できる。

【0028】本発明におけるセラミック粉末としては、電気絶縁性の金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物等からなるセラミック粉末があげられ、例えばアルミナ、シリカ、二酸化チタンまたは酸化ジルコニウム等の粉末が好ましく用いられる。上記セラミック粉末は、単独で用いてもよいし、2 種以上を混合して用いることもできる。

【0029】本発明における基材とは、電気絶縁性の有機、無機繊維またはパルプからなる多孔質の織物、不織布、紙または多孔質のフィルムがあげられるが、これらの中で、価格、薄さの面から、不織布、紙または多孔質のフィルムが好ましい。

【0030】該基材の材質としては、電気絶縁性であれば有機物でも無機物でもよく、合成物でも天然物でもよく、該基材は、有機繊維および/または無機繊維および/または有機繊維のパルプおよび/または無機繊維のパ

ルプを含むものがあげられる。具体的には、有機繊維として、熱可塑性ポリマーからなる繊維やマニラ麻などの天然繊維があげられる。該熱可塑性ポリマーからなる繊維として、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、レーヨン、ビニロン、ポリエステル、アクリル、ポリスチレン、ナイロン等の繊維があげられる。無機繊維としては、ガラス繊維、アルミナ繊維等があげられる。

【0031】本発明(2)の非水電解質電池用セパレーターは、織物、不織布、紙または多孔質のフィルムからなる基材、耐熱性含窒素芳香族重合体およびセラミック粉末を含むことを特徴とする。

【0032】本発明(2)の非水電解質電池用セパレーターは、該基材を、前記のセラミック粉末を含む耐熱性含窒素芳香族重合体が被覆してなる、または該基材の空隙を該耐熱性含窒素芳香族重合体が充填してなる、または該基材を該耐熱性含窒素芳香族重合体が被覆してなり、かつ該基材の空隙を耐熱性含窒素芳香族重合体が充填してなるものが好ましい。

【0033】本発明(2)の非水電解質電池用セパレーターに用いる場合に、基材の単位面積当たりの重量は、 40 g/m^2 以下が好ましく、さらに好ましくは 15 g/m^2 以下である。また、該基材の空隙率は、4.0%以上が好ましく、さらに好ましくは 5.0% 以上である。また、該基材の厚みは、好ましくは $70 \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $25 \mu\text{m}$ 以下である。

【0034】また、本発明(3)の非水電解質電池用セパレーターは、該セパレーター全体に対して、 260°C 以下で熔融する熱可塑性ポリマーを 10 重量%以上、好ましくは 30 重量%以上、さらに好ましくは 40 重量%以上含み、該熱可塑性ポリマーが、温度上昇時に熔融し、該セパレーターの空隙を閉塞することの特徴とする。該熱可塑性ポリマーは、本発明の用途である電池用のセパレーターに用いる場合、昇温時に熔融するものであればよい。該熱可塑性ポリマーは、リチウム二次電池のセパレーターとして使用する場合、シャットダウン機能の点から 260°C 以下で熔融するポリマーであることが好ましく、 200°C 以下であることがさらに好ましい。また、熔融温度は、シャットダウン温度として適当なので、 100°C 程度以上であることが好ましい。

【0035】該熱可塑性ポリマーとしては、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリエステル樹脂またはナイロン樹脂などが例示される。特に、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状ポリエチレン等のポリエチレン、もしくはそれらの低分子量ワックス分、またはポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂が熔融温度が適当で、入手が容易なので好適に用いられる。これらは、1 種または 2 種以上を混合して使用することができる。

【0036】本発明に用いる熱可塑性ポリマーは、溶媒

への分散性、塗工面の平滑性の点より、平均粒径が好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $6\mu\text{m}$ 以下の粉末であることが好ましい。該粉末粒子の形状は、特に限定はなく、球状でもランダムな形状でも使用することができる。

【0037】本発明(3)の非水電解質電池用セパレーターにおいて、熱可塑性ポリマーは、非水電解質電池用セパレーター中の全体、または部分的に粒子状に分散して配置しており、その態様は、該熱可塑性ポリマーが温度上昇時に熔融し、該セパレーターの空隙を閉塞するような態様であれば特に制限はない。

【0038】また、本発明(4)の非水電解質電池用セパレーターは、下記(a)～(e)の工程を含む方法により製造された塗工膜を用いてなるものである。

(a) 耐熱性含窒素芳香族重合体を含む極性有機溶媒溶液に、耐熱性含窒素芳香族重合体100重量部に対しセラミック粉末を1～1500重量部分散した、 260°C 以下で熔融する熱可塑性樹脂を含んでいてもよいスラリー溶液を調製する。

(b) 該スラリー溶液を塗工して塗工膜を作成する。

(c) 該塗工膜上に該耐熱性含窒素芳香族重合体を析出する。

(d) 該塗工膜から極性有機溶媒を除去する。

(e) 該塗工膜を乾燥する。

【0039】以下、本発明(4)の非水電解質電池用セパレーターの製造方法について具体的に説明する。

工程(a) スラリー溶液の調製

耐熱性含窒素芳香族重合体としてパラアミドおよびポリイミドを用いる場合について例示する。

【0040】パラアミドを用いる場合には、例えば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を2～10重量%溶解した極性有機溶媒中で、パラ配向芳香族ジアミン1.00モルに対してパラ配向芳香族ジカルボン酸ジハライド0.94～0.99モルを添加して、温度 -20°C ～ 50°C で縮合重合して製造されるパラ配向芳香族ポリアミド濃度が1～10%で、固有粘度が1.0～2.8dl/gであるアミドの極性有機溶媒溶液を作成する。

【0041】パラアミドの縮合重合に用いられるパラ配向芳香族ジアミンとして、パラフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノビフェニル、2-メチル-パラフェニレンジアミン、2-クロロ-パラフェニレンジアミン、2,6-ジクロロ-パラフェニレンジアミン、2,6-ナフタレンジアミン、1,5-ナフタレンジアミン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル等をあげることができる。パラ配向芳香族ジアミンは、1種または2種以上を混合して縮合重合に供することができる。

【0042】パラアミドの縮合重合に用いられるパラ配向芳香族ジカルボン酸ジハライドとして、テレフタル

酸ジクロライド、ビフェニル-4,4'-ジカルボン酸ジクロライド、2-クロロテレフタル酸ジクロライド、2,5-ジクロロテレフタル酸ジクロライド、2-メチルテレフタル酸ジクロライド、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジクロライド、1,5-ナフタレンジカルボン酸ジクロライド等をあげることができる。パラ配向芳香族ジアミンは、1種または2種以上を混合して縮合重合に供することができる。

【0043】パラアミドの溶媒への溶解性を改善する目的で、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物が好適に使用される。具体例としては、塩化リチウムまたは塩化カルシウムがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【0044】上記塩化物の重合系への添加量は、縮合重合で生成するアミド基1.0モル当たり0.5～6.0モルの範囲が好ましく、1.0～4.0モルの範囲がさらに好ましい。塩化物が0.5モル未満では、生成するパラアミドの溶解性が不十分となる場合があり、6.0モルを越えると実質的に塩化物の溶媒への溶解量を越えるので好ましくない場合がある。

【0045】一般には、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物が2重量%未満では、パラアミドの溶解性が不十分となる場合があり、10重量%を越えてはアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物は極性アミド系溶媒または極性尿素系溶媒等の極性有機溶媒に溶解しない場合がある。

【0046】パラアミド濃度が0.5重量%未満では、生産性が著しく低下し工業的に不利となる場合がある。パラアミドが10重量%を越えるとパラアミドが析出し、安定なパラアミド溶液となりにくい場合がある。

【0047】また、ポリイミドの極性有機溶媒溶液としては、例えば、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物と、4,4'-ビス(p-アミノフェキシ)ジフェニルスルホン等の芳香族ジアミンとの重縮合反応で得られる、イミド化が完結したポリイミドのN-メチル-2-ピロリドン溶液があげられる。この極性有機溶媒としては、ポリイミドを用いる場合には、上記例示の物のほかに、クレゾール、またはo-クロロフェノール等があげられる。

【0048】上記極性有機溶媒溶液中に、セラミック粉末を耐熱性含窒素芳香族重合体100重量部に対し1～1500重量部、好ましくは5～100重量部を十分に分散させてスラリー溶液を調製する。セラミック粉末の量が1重量部未満ならイオン透過性および電池特性の向上が十分でなく好ましくなく、1500重量部を超えると、該セパレーターは、脆くなり、取り扱いが難しくなるので好ましくない。また、必要に応じ、該スラリー溶液に熱可塑性ポリマーを添加しても良い。

【0049】工程(b) 塗工膜の作成

このスラリー溶液をベースフィルム、スチールベルト、ロール、ドラム上等に塗工し、湿潤な塗工膜を形成する。ベースフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、離型処理した紙等があげられる。また、鏡面仕上げした耐蝕性のあるスチールベルト上に塗工することも工業的には良く用いられる。小規模的には、鏡面仕上げした耐蝕性のあるロール、またはドラム上に塗工することもできる。

【0050】塗工の方法としては、例えばナイフ、ブレード、バー、グラビア、ダイ等の塗工方法があげられる。小規模的には、バー、ナイフ等の塗工が簡便であるが、工業的には、溶液が外気と接触しない構造のダイ塗工が好ましい。

【0051】工程(c) 耐熱性含窒素芳香族重合体の析出
得られた塗工膜を好ましくは20℃以上の温度、一定湿度に制御した雰囲気中において、耐熱性含窒素芳香族重合体を析出させ、その後凝固液中に浸漬させる。または、凝固液中に浸漬し、ポリマーの析出・凝固を同時に行ない、湿潤塗工膜を得る。析出を均一に、早く行うため、あらかじめスラリー溶液中に貧溶媒、例えば水等を加えて、析液状態にしておくこともできる。

【0052】パラアラミドの場合は、溶媒の一部または全部を蒸発させると同時にポリマーを析出させ、つまり次の溶媒除去工程と析出工程を同時に行い、半乾燥または乾燥した塗工膜を得ることもできる。

【0053】ここにいう凝固液としては、水系溶液またはアルコール系溶液などを用いればよく、特に限定されないが、極性有機溶媒溶媒を含む水系溶液またはアルコール系溶液を使用するのが、工業的には溶媒回収工程が簡素化されるので好ましい。具体的には、極性有機溶媒の水溶液があげられる。

【0054】工程(d) 極性有機溶媒の除去
次に、この耐熱性含窒素芳香族重合体が析出した塗工膜から、極性有機溶媒を除去する。除去の方法は、一部または全部を蒸発させても良いし、水、水系溶液、またはアルコール系溶液など極性有機溶媒を溶解できる溶媒で除去しても良い。水を用いて除去する場合には、イオン交換水を用いることが好ましい。また極性有機溶媒を一定濃度含む水溶液中で洗浄した後に、更に水洗することも、工業的に好ましい。乾燥は、加熱により洗浄用の溶媒を蒸発させて除去する。この時の乾燥温度は、溶融する熱可塑性ポリマーを含有する場合には、溶融する温度以下であることが好ましい。

【0055】また、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を用いてパラアラミドを調製した場合には、パラアラミドが析出した湿潤塗工膜から、溶媒とともにアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を洗浄、除去する。または乾燥塗工膜から、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を洗浄、除去する。この除去

方法には、塗工膜を溶液に浸漬して溶媒と塩化物を溶出させる方法が採用される。溶媒または塩化物を溶出させる際の溶液としては、水、水系溶液、またはアルコール系溶液が溶媒と塩化物を共に溶解できるので好ましい。

【0056】(e) 乾燥

極性有機溶媒が除去された塗工膜は、好ましくは加熱溶融するポリマーの溶融温度以下で乾燥し、目的とする乾燥塗工膜が製造できる。

10 【0057】この乾燥塗工膜をそのまま非水電解質電池用セパレーターとして使用することができる。シャットダウン性能を付与する観点からは、熱可塑性ポリマーを含むことが好ましいが、どの工程で含ませても良い。また、乾燥塗工膜に、さらに熱可塑性ポリマーの微粒状サスペンションを塗工、乾燥し、熱可塑性樹脂の微粒子層を付設することが好ましい。

【0058】塗工の方法としては例えばナイフ、ブレード、バー、グラビア、ダイ等の塗工方法があげられる。小規模的には、バー、ナイフ等の塗工が簡便である。

20 【0059】また、本発明(5)の非水電解質電池用セパレーターは、下記(a)～(e)の工程を含む方法により製造された塗工膜を用いてなるものである。

(a) 耐熱性含窒素芳香族重合体を含む極性有機溶媒溶液に耐熱性含窒素芳香族重合体100重量部に対しセラムミック粉末を1～1500重量部分散した、260℃以下で溶融する熱可塑性樹脂を含んでもよいスラリー溶液を調製する。

(b) 該スラリー溶液を織物、不織布、紙または多孔質のフィルムからなる基材に塗工して塗工膜を作成する。

30 (c) 該塗工膜上に該耐熱性含窒素芳香族重合体を析出させる。

(d) 該塗工膜から極性有機溶媒を除去する。

(e) 該塗工膜を乾燥する。

【0060】以下、本発明(5)の非水電解質電池用セパレーターの製造方法について具体的に説明する。

【0061】本発明(5)の非水電解質電池用セパレーターは、織物、不織布、紙または多孔質のフィルムからなる基材を用いる点を除き、本発明(4)と同じ方法で製造できる。工程(a)は、本発明(4)の工程(a)と同じである。工程(b)は、織物、不織布、紙または多孔質のフィルムからなる基材に塗工する点を除き、本発明(4)の工程(b)と同じである。また、スラリー溶液をロールまたはドラム上に塗工し、その後に該基材を乗せて含浸させてもよい

【0062】工程(c)、(d)および(e)は本発明(4)の工程(c)、(d)および(e)と同じ方法で実施できる。

【0063】この乾燥塗工膜をそのまま非水電解質電池用セパレーターとして、使用することができる。シャットダウン性能を付与または補強する観点からは、熱可塑

性ポリマーを含むことが好ましいが、どの工程で含ませても良い。また、乾燥塗工膜に、さらに熱可塑性ポリマーの微粒状サスペンションを塗工、乾燥し、熱可塑性樹脂の微粒子層を付設することが好ましい。塗工の方法は、本発明(4)の方法と同じである。

【0064】本発明の非水電解質電池用セパレーターの厚みは、5~100 μ mが好ましい。該厚みが5 μ m未満では、非水電解質電池用セパレーターとして強度が不足し取り扱いが難しい場合がある。非水電解質電池用セパレーターとしては、厚いほど取り扱いが容易であるが、ニッケル・カドニウム電池ではあまり制約はないものの、リチウム二次電池では内部抵抗をできるだけ小さくするために、短絡しない範囲で厚みが小さいセパレーターが望ましい。即ち、リチウム二次電池用セパレーターでは、厚みとして好ましくは5~100 μ m、さらに好ましくは5~50 μ m、特に好ましくは5~30 μ mである。

【0065】本発明で用いる耐熱性含窒素芳香族重合体は、常用温度200℃程度まで強度劣化がほとんど無く、耐熱性に優れていることが知られている。また、自己消火性で、約300℃程度まで熱分解せずに形態を保ち、それ以上の温度で熱分解する。また、セラミック粉末は、1000℃程度まで強度劣化がほとんど無く、耐熱性に優れていることが知られている。従って、本発明のセパレーターを用いた非水電解質電池は、電池内外の短絡等により電池温度が上昇してもシャットダウン機能が作動し、しかも、更に温度が上昇しても、高温まで形態を保ち、即ち正負極間の絶縁性を保ち、安全性に特に優れている。

【0066】本発明の非水電解質電池用セパレーターの空隙の大きさ、または該空隙が球形に近似できるときはその球の直径(以下、孔径ということがある)は、1 μ m程度以下が好ましい。該空隙の平均の大きさまたは孔径が1 μ mを越える場合には、正極や負極の主成分である炭素粉やその小片が脱落したときに、短絡しやすいなどの問題が生じる可能性がある。

【0067】本発明の非水電解質電池用セパレーターは、リチウム二次電池に好適に使用することができる。本発明の非水電解質電池用セパレーターは、耐熱性含窒素芳香族重合体とセラミック粉末を含むので温度が上昇しても非水電解質電池用セパレーターは、フィルム形状を保つ。さらに、熱可塑性樹脂を含む本発明の非水電解質電池用セパレーターを用いると、電池が局部的にまたは全体的に温度上昇した時に、該熱可塑性ポリマーが溶融し、該セパレーターの微細孔の中に入り込んで微細孔を封じ、電流が流れないようにする。さらに温度が上昇した時にも、表面ではなく微細孔の中に入り込んでいるので流れ出ることがない。このようにして、電池のシャットダウンが行なわれる。

【0068】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。実施例および比較例における試験・評価方法または判定基準は、次に示すとおりである。

【0069】(1) 固有粘度

本発明において固有粘度とは、次の測定方法によるものと定義する。96~98%硫酸100mlにパラアラミド重合体0.5gを溶解した溶液および96~98%硫酸について、それぞれウペローデ型毛細管粘度計により30℃にて流動時間を測定し、求められた流動時間の比から次式により固有粘度を求めた。

固有粘度 = $\ln(T/T_0)/C$ [単位: dl/g]

ここでTおよびT₀は、それぞれパラアラミド硫酸溶液および硫酸の流動時間であり、Cは、パラアラミド硫酸溶液中のパラアラミド濃度(dl/g)を示す。

【0070】(2) 塗工膜等の厚み測定

得られた塗工膜等の厚みは、JIS規格 K7130-1992 に従い測定した。

【0071】(3) 空隙率

塗工膜等を一边の長さ10cmの正方形に切り取り、重量(Wg)と厚み(Dcm)を測定した。サンプル中の材質の重量を計算で割りだし、それぞれの材質の重量(W_i)を真比重で割り、それぞれの材質の体積を仮定して、次式より空隙率(体積%)を求めた。

空隙率(%) = $100 - \{ (W_1/\text{真比重}_1) + (W_2/\text{真比重}_2) + \dots + (W_n/\text{真比重}_n) \} / (100 \times D)$

【0072】

【数1】

$$W = \sum_{i=1}^n W_i$$

【0073】塗工膜等の目付けは、塗工膜等を10cm角の正方形に切り出し、その重量を測定して下式より求めた。

塗工膜等の目付け(g/m²) = サンプルの重量(g) / 0.01(m²)

各材料の目付けは、製膜に使用した量、比率より算出した。

【0074】(4) 透気度

ASTM F316-86に準拠して、測定面積11.3cm²(直径38mm)の大きさのサンプルを 米国 Porous Materials Inc社のPerm Porometerを使い、圧力3kg/cm²での空気の流量を測定して透気度(cc/秒)とした。一般に同一材料系では、透気度が大きければ、イオン透過性が良く、電池特性も良好だと判断できる。

【0075】(5) 引張り強度

得られた塗工膜等からダンベル社製ダンベルカッターにて試験片を打ち抜き、インストロンジャパン社製インス

トロン万能試験機モデル4301を用い、JIS K-7127に準じて引張り強度、弾性率および破断ひずみを求めた。

【0076】(6) 引裂き強度の測定

塗工膜等からダンベル社製のJIS K-7128-1991 C法(直角形引裂き法)用ダンベルカッターにて試験片を打ち抜き、インストロンジャパン社製インストロン万能引張試験機モデル4301を用い、JIS K-7128-1991 C法(直角形引裂き法)に準じて引裂き強度の測定をおこなった。サンプルの両端を万能引張試験機のチャックで掴み、200mm/分の速度で引張り、その時の荷重、変位を記録計で記録した。サンプルの引裂きが、開始された時の荷重より、引裂き強さを求めた。その後サンプルが完全に破壊するまでの荷重の平均値より、引裂き伝播抵抗を求めた。引裂き強度および引裂き伝播抵抗は、次式で求めた。

引裂き強度(kg/mm) = サンプルの引裂きが開始された時の最大荷重 ÷ サンプル厚み

引裂き伝播抵抗(kg/mm) = サンプルの引裂き開始後、完全に破壊するまでの荷重の平均値 ÷ サンプル厚み

【0077】(7) 平板電池での内部電気抵抗の測定

(セパレーターの電気抵抗測定・シャットダウン作動の評価と耐熱性の評価を目的とする。)

塗工膜等を一辺の長さ25mmの正方形に切り取り、LiPF₆の1Nプロピレンカーボネート溶液の電解液を含浸させた。これを厚み0.5mm、直径18mmの2枚の白金製円盤の電極の間にはさみ、この電極間に1KHzで1ボルトの電圧をかけて、平板電池の内部電気抵抗を測定し、25℃での内部電気抵抗をセパレーターの電気抵抗とした。本平板電池を熱板上に置き、25℃から200℃まで、4℃/分で昇温した。この過程で内部電気抵抗が増大する温度をシャットダウン作動温度とした。

【0078】(8) 非水電解質電池用セパレーターとしての評価

正極は、ニッケル酸リチウム粉末と炭素質導電材粉末、およびポリフッ化ビニリデンを重量比87:10:3で混合したペースト(N-メチルピロリドン溶媒)を、20μmのアルミニウム箔に塗布し、乾燥、プレスして厚み85μmのシートを作製した。負極は、黒鉛粉末とポリフッ化ビニリデンを重量比90:10で混合したペースト(N-メチルピロリドン溶媒)を、10μmの銅箔に塗布し、乾燥、プレスして厚み100μmのシートを作製した。電解液は、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートの混合溶媒(重量比 30:35:35)に、6フッ化リン酸リチウムを溶解(1モル/L濃度)した液を用いた。セパレーターは、本発明の実施例で述べる非水電解質電池用セパレーターを用いた。

【0079】電池は、正極面積が2.34cm²の平板

型構造とし、上記で準備したものをアルゴン雰囲気ボックス内で、負極シート、セパレーター、正極シートの順に重ねた後、セパレーターに電解液を十分に含浸させた。作製した平板電池を充電電圧4.2V、放電電圧2.75Vで8サイクル繰り返し、8サイクル目の放電容量(放電電流1.5mA)を測定し、0.2Cでの放電容量とした。また、サイクル劣化を測定した。上記の条件で充電し、放電容量(放電電流22.5mA)を測定したときにはこれを、3Cでの放電容量とした。3Cでの電池の負荷特性を下式で求めた。

3Cでの電池の負荷特性(%) = 3Cでの放電容量 / 0.2Cでの放電容量 × 100

【0080】(9) 円筒電池での安全性試験

(8)と同じ方法で作製した正極シート状電極、負極シート状電極を上記のセパレーターを介して、負極、セパレーター、正極、セパレーターの順に積層し、この積層体を一端より巻き取って渦巻形状の電極素子とした。前記の電極素子を電池缶に挿入し、前記の非水電解質溶液を含浸し、安全弁を備えた正極端子を兼ねる電池蓋をガasketを介してかして18650サイズの円筒型電池を得た。

【0081】(10) セラミック粉末の平均粒径の測定方法

平均粒径は、電子顕微鏡により得た写真を、ツアイス社製の粒子径計測器TGZ3で解析して求める。

【0082】実施例1

1. ポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)の製造
攪拌翼、温度計、窒素流入管および粉体添加口を有する、3リットルのセパラブルフラスコを使用して、ポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)(以下、PPTAと略することがある。)の製造を行った。フラスコを十分乾燥し、N-メチル-2-ピロリドン2200gを仕込み、200℃で2時間真空乾燥した塩化カルシウム粉末151.07gを添加し、100℃に昇温して完全に溶解させた。室温に戻して、パラフェニレンジアミン、68.23gを添加し完全に溶解させた。この溶液を20℃±2℃に保ったまま、テレフタル酸ジクロライド、124.97gを10分割して約5分おきに添加した。ただし10分割したテレフタル酸ジクロライドの1つは、テレフタル酸ジクロライドと同重量のNMPに溶解して最終の添加を行った。その後も攪拌しながら、溶液を20℃±2℃に保ったまま1時間熟成した。1500メッシュのステンレス金網でろ過した。得られた溶液は、PPTA濃度6%の液晶相で、光学的異方性を示した。PPTA溶液の一部をサンプリングし、水で再沈して得られたPPTAの固有粘度は、2.01dl/gであった。

【0083】2. 塗工用PPTAスラリー溶液の調製
上記実施例1の1.のPPTA溶液65gを、攪拌翼、温度計、窒素流入管および液体添加口を有する、500

17

mlのセパブルフラスコに秤取し、235gのNMPを添加し、最終的に、PPTA濃度が1.3重量%の等方相の溶液に調製して60分間攪拌した。上記の溶液にアルミナ微細粒子（日本アエロジル社製品；アルミナC、平均粒子径 $0.013\mu\text{m}$ ）3.9gを混合し、240分間攪拌した。アルミナ微細粒子を十分に分散させたスラリー溶液を1000メッシュの金網でろ過後、減圧下で脱泡し塗工用スラリー溶液とした。

【0084】3. 塗工膜の作成

直径550mm、長さ350mmのドラム上に厚み $100\mu\text{m}$ のPETフィルムを巻いた。PETフィルムの上に基材（ポリエステル紙、商品名0132TH-8細デニールタイプ、目付け $8\text{g}/\text{m}^2$ 、厚み $20\mu\text{m}$ 、；日本バイリーン社製品）を巻いた。基材の片側をテープでドラムに固定した。もう片方に0.6kgの重りを基材に均等に荷重がかかるように吊り下げた。ドラムの最上部に直径20mmのステンレス製塗工バーをドラムとのクリアランスが0.3mmになるように平行に配置した。ドラムと塗工バーの間に基材のテープで固定した側の端がくるようにドラムを回転させ、止めた。塗工バー手前の基材上に上記で調製した、塗工用PPTAスラリー溶液を供給しながら、ドラムを0.5rpmで回転させて、基材に塗工した。

【0085】基材全体を塗工したら、ドラムの回転を止め、そのまま23℃で湿度50%の雰囲気中に10分間置き、PPTAを析出させた。100 μm のPETフィルムと基材にスラリー溶液を塗工・析出させた塗工膜を一体にしたままドラムより取り外してイオン交換水に浸漬し、イオン交換水を流しながら、12時間洗浄した。洗浄後PETフィルムをとり、湿潤塗工膜を、両面からポリエステル布に挟み、さらにアラミド製フェルトで挟んで、厚み3mmのアルミ平板の上に置き、その上から厚み0.1mmのナイロンフィルムを置いて、その回りをシーリング材でシールし、内部を真空に引きながら、150℃で2時間乾燥して乾燥塗工膜等を得た。

【0086】4. ポリオレフィンのサスペンションの塗工

ポリオレフィン（以下「PO」と略することがある。）のサスペンション（ケミパールWF640とケミパールWP100（三井石油化学（株）製品）を同量ずつ混合し、イオン交換水を固形分30%になるように加えて塗工用ポリオレフィンのサスペンションを調製した。

ケミパールWF640およびケミパールWP100：粒径 $1\mu\text{m}$ （コールター・カウンター法で測定）の低分子量ポリオレフィン

【0087】直径550mm、長さ350mmのドラム上に離型処理をした厚み $25\mu\text{m}$ のPETフィルムを巻いた。該PETフィルムの上に幅300mm、長さ900mmに切った上記乾燥塗工膜を巻き、片側をテープでドラムに固定した。もう片方に0.6kgの重りを乾燥

18

塗工膜に均等に荷重がかかるように吊り下げた。ドラムの最上部に直径20mmのステンレス製塗工バーをドラムとのクリアランスが0.075mmになるように平行に配置した。ドラムと塗工バーの間に乾燥塗工膜のテープで固定した側の端がくるようにドラムを回転させ、止めた。塗工バー手前の乾燥塗工膜上に上記で調整した、塗工用ポリオレフィンのサスペンションを供給しながら、ドラムを0.5rpmで回転させて、ポリオレフィンのサスペンションを乾燥塗工膜上に塗工した。乾燥塗工膜等全体を塗工したら、ドラムの回転を止め、そのまま60分間置き乾燥して、非水電解質セパレーターを得た。

【0088】5. 非水電解質電池用セパレーターの物性
上記の非水電解質セパレーターは、厚みが $26.3\mu\text{m}$ 、目付け $19.2\text{g}/\text{m}^2$ （PET紙 $8\text{g}/\text{m}^2$ 、PPTA $3.1\text{g}/\text{m}^2$ 、アルミナ $3.1\text{g}/\text{m}^2$ 、PO $5.0\text{g}/\text{m}^2$ ）、空隙率44.8%であった。走査型電子顕微鏡で該セパレーターを観察したところ、片面は、約0.1 μm 以下のフィブリル状、層状のPPTA樹脂からなり、そのフィブリル間に粒径0.013 μm 程度のアルミナ微粒子が分散しており、孔径0.05～0.2 μm の空孔を有する多孔質層であった。もう一方の片面は、粒径1 μm 程度のポリオレフィン粒子が厚み5 μm 程度あった。断面を観察すると、基材の紙のポリエステル繊維の間に、約0.1 μm 以下のフィブリル状のPPTA樹脂の間に粒径0.013 μm 程度のアルミナ微粒子が分散した状態で充填されていた。本セパレーターの透気度は、 $105\text{cc}/\text{sec}$ 、引張り強度 $4.9\text{kg}/\text{mm}^2$ 、破断ひずみ2.8%、引裂き強度は、 $4.9\text{kg}/\text{mm}$ 、引裂き伝播抵抗は、 $2.5\text{kg}/\text{mm}$ であった。

【0089】6. シャットダウン性能の測定と耐熱性の評価

上記セパレーターの加熱前の25℃における内部電気抵抗は、 25Ω であった。サンプルの温度を上げていくと、内部電気抵抗は、徐々に下がっていくが、100℃付近より、内部電気抵抗が上がりだして120℃付近で100 Ω に上昇した。さらに200℃まで温度を上げたがメルトダウンによる電気抵抗の低下はなかった。以上の結果より本セパレーターは、温度上昇時に電流を遮断する、シャットダウン機能および耐熱性を有することがわかった。

【0090】7. 非水電解質電池用セパレーターとしての評価

得られたセパレーターの8サイクル目の放電容量は、188mAh/g（放電電流1.5mA）であり、サイクル劣化もなく正常に動作した。負荷特性は、3Cで41%であった。以上の結果より本セパレーターは、非水電解質電池用セパレーターとしての性能を有することがわかった。

【0091】8. 円筒電池での安全性試験

前述の方法で得た円筒型電池2個について、定格容量の150%の充電を行って過充電状態とした後、釘刺し試験を実施した。釘刺し試験の方法は、(社)日本蓄電池工業会のリチウム二次電池安全性評価基準ガイドライン(日本蓄電池工業会指針SBA-G1101-1995)にしたがった。試験に供した電池は過充電という苛酷な状態にもかかわらず、破裂せず発火もしなかった。

【0092】実施例2

1. 塗工用PPTAスラリー溶液の調製

混合するアルミナ微細粒子の重量が39gである点を除き、実施例1と同じ方法で調製した。

2. 塗工膜の作成

ステンレス製塗工バーをドラムとのクリアランスが0.1mmになるように平行に配置する以外は実施例1の3と同じ方法で作製した。

3. ポリオレフィンのサスペンションの層の塗工

実施例1の4と同じ方法で非水電解質電池用セパレーターを得た。

【0093】4. 非水電解質電池用セパレーターの物性
上記の非水電解質電池用セパレーターは、厚みが24.1 μ m、目付け17.8g/m²(PET紙8g/m²、PPTA0.42g/m²、アルミナ4.2g/m²、PO5.2g/m²)、空隙率45.3%であった。走査型電子顕微鏡でセパレーターを観察したところ、片面は、約0.1 μ m以下のフィブリル状、層状のPPTA樹脂からなり、そのフィブリル間に粒径0.013 μ m程度のアルミナ微粒子が分散しており、孔径0.05~0.2 μ mの空孔を有する多孔質層であった。もう一方の片面は、粒径1 μ m程度のポリオレフィン粒子が厚み5 μ m程度あった。断面を観察すると、基材の紙のポリエステル繊維の間に、約0.1 μ m以下のフィブリル状のPPTA樹脂の間に粒径0.013 μ m程度のアルミナ微粒子が分散した状態で充填されていた。本セパレーターの透気度は750cc/secであった。

【0094】5. シャットダウン性能の測定と耐熱性の評価

上記セパレーターの加熱前の25℃における内部電気抵抗は20 Ω であった。サンプルの温度を上げていくと、内部電気抵抗は、徐々に下がっていくが、100℃付近より、内部電気抵抗が上がりだして120℃付近で252 Ω に上昇した。さらに200℃まで温度を上げたがメルトダウンによる電気抵抗の低下はなかった。以上の結果より本セパレーターは、温度上昇時に電流を遮断する、シャットダウン機能および耐熱性を有することがわかった。

【0095】6. 非水電解質電池用セパレーターとしての評価

得られたセパレーターの8サイクル目の放電容量は、193mAh/g(放電電流1.5mA)であり、サイク

ル劣化もなく正常に動作した。負荷特性は、3Cで47%であった。以上の結果より本セパレーターは、非水電解質電池用セパレーターとしての性能を有することがわかった。

【0096】実施例3

1. 塗工用ポリイミド樹脂スラリー溶液の調製

ポリマー濃度20%の溶媒に可溶性ポリイミド樹脂のNMP溶液(リカコート、PN-20;新日本理化(株)製品)100gとアルミナ微細粒子(日本アエロジル社製品;アルミナC、平均粒子径0.013 μ m)を2gを、攪拌翼、温度計、窒素流入管および液体添加口を有する、500mlのセパラブルフラスコに秤取し、120分間攪拌した。NMP45mlを加え120分間攪拌した。アルミナ微細粒子を十分に分散させたスラリー溶液を1000メッシュの金網でろ過後、減圧下で脱泡し塗工用スラリー溶液とした。

2. 塗工膜の作成

ステンレス製塗工バーをドラムとのクリアランスが0.1mmになるように平行に配置する以外は、実施例1の3と同じ方法で調製した。

3. ポリオレフィンのサスペンションの塗工実施例1と同じ方法で非水電解質電池用セパレーターを得た。

【0097】4. 非水電解質電池用セパレーターの物性
上記の非水電解質電池用セパレーターは、厚みが27.4 μ m、目付け18.1g/m²(PET紙8g/m²、ポリイミド4.4g/m²、アルミナ0.44g/m²、PO5.3g/m²)、空隙率45.4%であった。走査型電子顕微鏡でセパレーターの断面を観察したところ、基材の紙のポリエステル繊維の間に、多孔質のポリイミド樹脂の中に粒径0.013 μ m程度のアルミナ微粒子が分散して、連続気泡になっているもので、充填されている層と粒径1 μ m程度のポリオレフィン粒子が厚み5 μ m程度の層であった。本セパレーターの透気度は、150cc/secであった。

【0098】5. シャットダウン性能の測定と耐熱性の評価

上記セパレーターの加熱前の25℃における内部電気抵抗は、35 Ω であった。サンプルの温度を上げていくと、内部電気抵抗は、徐々に下がっていくが、100℃付近より、内部電気抵抗が上がりだして120℃付近で70 Ω に上昇した。さらに200℃まで温度を上げたがメルトダウンによる電気抵抗の低下はなかった。以上の結果より本セパレーターは、温度上昇時に電流を遮断する、シャットダウン機能および耐熱性を有することがわかった。

【0099】6. 非水電解質電池用セパレーターとしての評価

得られたセパレーターの8サイクル目の放電容量は、183mAh/g(放電電流1.5mA)であり、サイクル劣化もなく正常に動作した。負荷特性は3Cで8%で

あった。以上の結果より本セパレーターは、非水電解質電池用セパレーターとしての性能を有することがわかった。

【0100】実施例4

1. 塗工用ポリイミド樹脂スラリー溶液の調製

ポリマー濃度20%のポリイミド樹脂のNMP溶液（リカコート、PN-20；新日本理化（株）製品）100gとアルミナ微細粒子（日本アエロジル社製品；アルミナC、平均粒子径0.013 μ m）7gを、攪拌翼、温度計、窒素流入管および液体添加口を有する、500mlのセパラブルフラスコに秤取し、120分間攪拌した。NMP28mlを加え120分間攪拌した。アルミナ微細粒子を十分に分散させたスラリー溶液を1000メッシュの金網でろ過後、減圧下で脱泡し塗工用スラリー溶液とした。

2. 塗工膜の作成

ステンレス製塗工バーをドラムとのクリアランスが0.1mmになるように平行に配置する以外は実施例1の3と同じ方法で調製した。

3. ポリオレフィンのサスペンションの塗工

実施例1の4と同じ方法で非水電解質電池用セパレーターを得た。

【0101】4. 非水電解質電池用セパレーターの物性
上記の非水電解質電池用セパレーターは、厚みが26.7 μ m、目付け17.7g/m²（PET紙8g/m²、ポリイミド3.4g/m²、アルミナ1.2g/m²、PO5.1g/m²）、空隙率46.5%であった。走査型電子顕微鏡でセパレーターの断面を観察したところ、基材の紙のポリエステル繊維の間に、多孔質のポリイミド樹脂の中に粒径0.013 μ m程度のアルミナ微粒子が分散して、連続気泡になっているもので、充填されている層と粒径1 μ m程度のポリオレフィン粒子が厚み5 μ m程度の層であった。本セパレーターの透気度は680cc/secであった。

【0102】5. シャットダウン性能の測定

上記セパレーターの加熱前の25℃における内部電気抵抗は、25 Ω であった。サンプルの温度を上げていくと、内部電気抵抗は徐々に下がっていくが、100℃付近より、内部電気抵抗が上がりだして120℃付近で79 Ω に上昇した。さらに200℃まで温度を上げたがメルトダウンによる電気抵抗の低下はなかった。以上の結果より本セパレーターは、温度上昇時に電流を遮断する、シャットダウン機能および耐熱性を有することがわかった。

【0103】6. 非水電解質電池用セパレーターとしての評価

得られたセパレーターの8サイクル目の放電容量は、190mAh/g（放電電流1.5mA）であり、サイクル劣化もなく正常に動作した。負荷特性は3Cで24%であった。以上の結果より本セパレーターは、非水電解

質電池用セパレーターとしての性能を有することがわかった。

【0104】実施例5

1. 塗工用ポリイミド樹脂スラリー溶液の調製

ポリマー濃度20%のポリイミド樹脂のNMP溶液（リカコート、PN-20；新日本理化（株）製品）100gとアルミナ微細粒子（日本アエロジル社製品；アルミナC、平均粒子径0.013 μ m）を10gを、攪拌翼、温度計、窒素流入管および液体添加口を有する、500mlのセパラブルフラスコに秤取し、120分間攪拌した。NMP40mlを加え120分間攪拌した。アルミナ微細粒子を十分に分散させたスラリー溶液を1000メッシュの金網でろ過後、減圧下で脱泡し塗工用スラリー溶液を得た。

2. 塗工膜の作成

ステンレス製塗工バーをドラムとのクリアランスが0.1mmになるように平行に配置する以外は、実施例1の3と同じ方法で調製した。

3. ポリオレフィンのサスペンションの塗工

ステンレス製塗工バーをドラムとのクリアランスが0.05mmになるように平行に配置する以外は実施例1の4と同じ方法で非水電解質電池用セパレーターを得た。

【0105】4. 非水電解質電池用セパレーターの物性
上記の非水電解質電池用セパレーターは、厚みが29.6 μ m、目付け20.5g/m²（PET紙8g/m²、ポリイミド4.9g/m²、アルミナ2.5g/m²、PO5.1g/m²）、空隙率48.1%であった。走査型電子顕微鏡でセパレーターの断面を観察したところ、基材の紙のポリエステル繊維の間に、多孔質のポリイミド樹脂の中に粒径0.013 μ m程度のアルミナ微粒子が分散して、連続気泡になっているもので、充填されている層と粒径1 μ m程度のポリオレフィン粒子が厚み5 μ m程度の層であった。

【0106】本セパレーターの透気度は3200cc/secで、引張り強度4.5kg/mm²、破断ひずみ14.0%、引裂き強度は、7.5kg/mm、引裂き伝播抵抗は、3.3kg/mmであった。

【0107】5. シャットダウン性能の測定と耐熱性の評価

上記セパレーターの加熱前の25℃における内部電気抵抗は35 Ω であった。サンプルの温度を上げていくと、内部電気抵抗は徐々に下がっていくが、100℃付近より、内部電気抵抗が上がりだして120℃付近で221 Ω に上昇した。さらに200℃まで温度を上げたがメルトダウンによる電気抵抗の低下はなかった。以上の結果より本セパレーターは、温度上昇時に電流を遮断する、シャットダウン機能および耐熱性を有することがわかった。

【0108】6. 非水電解質電池用セパレーターとしての評価

得られたセパレーターの8サイクル目の放電容量は、187mAh/g(放電電流1.5mA)であり、サイクル劣化もなく正常に動作した。負荷特性は3Cで63%であった。以上の結果より本セパレーターは、非水電解質電池用セパレーターとしての性能を有することがわかった。

【0109】7. 円筒電池での安全性試験

上述の方法で得た円筒型電池2個について、定格容量の150%の充電を行って過充電状態とした後、釘刺し試験を実施した。釘刺し試験の方法は(社)日本蓄電池工業会のリチウム二次電池安全性評価基準ガイドライン(日本蓄電池工業会指針SBA-G1101-1995)にしたがった。試験に供した電池は過充電という苛酷な状態にもかかわらず、破裂せず発火もしなかった。

【0110】実施例6

1. 塗工用ポリイミド樹脂スラリー溶液の調製
ポリマー濃度20%のポリイミド樹脂のNMP溶液(リカコート、PN-20;新日本理化(株)製品)100gと平均粒径0.4μmのアルミナ細粒子(AMS-12;住友化学(株)社製品)10gを、攪拌翼、温度計、窒素流入管および液体添加口を有する、500mlのセパラブルフラスコに秤取し、120分間攪拌した。NMP45mlを加え120分間攪拌した後、減圧下で脱泡し塗工用スラリー溶液とした。このスラリー溶液を24時間静置したところ、アルミナ細粒子の一部が沈降していた。

2. 塗工膜の作成

ステンレス製塗工バーをドラムとのクリアランスが0.1mmになるように平行に配置する以外は実施例1の3と同じ方法で調製した。

3. ポリオレフィンのサスペンションの塗工

実施例1の4と同じ方法で非水電解質電池用セパレーターを得た。

【0111】4. 非水電解質電池用セパレーターの物性
上記の非水電解質電池用セパレーターは、厚みが26.5μm、目付け17.8g/m²(PET紙8g/m²、3.0g/m²、アルミナ1.5g/m²、PO5.3g/m²)、空隙率46.0%であった。走査型電子顕微鏡でセパレーターの断面を観察したところ、基材の紙のポリエステル繊維の間に、多孔質のポリイミド樹脂の中に平均粒径0.4μm程度のアルミナ微粒子が分散して、連続気泡になっているもので、充填されている層と粒径1μm程度のポリオレフィン粒子が厚み5μm程度の層であった。本セパレーターの透気度は120cc/secから270cc/secで場所ムラがあった。

【0112】比較例1

1. 塗工用ポリイミド樹脂溶液の調製

ポリマー濃度20%のNMP溶液のポリイミド樹脂(リカコート、PN-20;新日本理化(株)製品)100gを、攪拌翼、温度計、窒素流入管および液体添加口を

有する、500mlのセパラブルフラスコに秤取し、減圧下で脱泡し塗工用溶液とした。

2. 塗工膜の作成

ステンレス製塗工バーをドラムとのクリアランスが0.05mmになるように平行に配置する以外は、実施例1の3と同じ方法で調製した。

3. ポリオレフィンのサスペンションの塗工

実施例1の4と同じ方法で非水電解質電池用セパレーターを得た。

10 【0113】4. 非水電解質電池用セパレーターの物性
上記の非水電解質電池用セパレーターは、厚みが28.0μm、目付け17.7g/m²(PET紙8g/m²、ポリイミド4.6g/m²、PO5.1g/m²)、空隙率47.3%であった。走査型電子顕微鏡で非水電解質電池用セパレーターの断面を観察したところ、基材の紙のポリエステル繊維の間に、多孔質のポリイミド樹脂で、充填されている層と粒径1μm程度のポリオレフィン粒子が厚み5μm程度の層であった。本セパレーターの透気度は3cc/secと低かった。

20 5. シャットダウン性能の測定、電池用セパレーターとしての評価

電解液の含浸不良のため測定不可であった。

【0114】実施例7

1. 塗工用PPTAドープの調製

塗工用PPTAドープ①

上記実施例1の1.のPPTAドープ100gを、攪拌翼、温度計、窒素流入管および液体添加口を有する、500mlのセパラブルフラスコに秤取し、140gのNMPを添加し、最終的に、PPTA濃度が2.5重量%の等方相の溶液に調製して60分間攪拌した。上記のPPTA濃度が2.5重量%溶液にアルミナ微細粒子(日本アエロジル社製品;アルミナC)を6g混合し、240分間攪拌した。ナノマイザーに3回通し、アルミナ微細粒子を十分分散させた塗工ドープを1000メッシュの金網でろ過した。その後、減圧下で脱泡し塗工用ドープとした。

【0115】2. 多孔質フィルム層の作製

40 直径550mm、長さ350mmのドラム上に厚み100μmのPETフィルムを巻いた。PETフィルムの上に基材(ポリエチレンセパレーター、目付け10.5g/m²、厚み16μm、空隙率40%)を巻いた。基材の片側をテープでドラムに固定した。もう片方に0.6kgの重りを基材に均等に荷重がかかるように吊り下げた。ドラムの最上部に直径25mmのステンレス製塗工バーをドラムとのクリアランスが0.15mmになるように平行に配置した。ドラムと塗工バーの間に基材のテープで固定した側の端がくるようにドラムを回転させ、止めた。塗工バー手前の基材上に上記で調整した、塗工ドープを供給しながら、ドラムを0.5rpmで回転させて、基材に塗工した。基材全体を塗工し、さらに

ドラムを回転させながら、そのまま 23℃で湿度 50% の雰囲気 に 10 分間置き、PPTA を析出させた。100 μ m の PET フィルムと基材にドーブを塗工・析出させたフィルムを一体にしたままドラムより取り外してイオン交換水に浸漬し、イオン交換水を流しながら、12 時間洗浄した。洗浄後 PET フィルムをとり、湿润フィルムを、両面からポリエステル布に挟み、さらにアラミド製フェルトで挟んで、厚み 3 mm のアルミ平板の上に置き、その上から厚み 0.1 mm のナイロンフィルムを置いて、その回りをシーリング材でシールし、内部を真空中に引きながら、70℃で 6 時間乾燥して非水電解質電池用セパレーターを得た。

【0116】3. 非水電解質電池用セパレーターの物性
上記の非水電解質電池用セパレーターは、厚みが 24.0 μ m、目付け 17.0 g/m² (ポリエチレンセパレーター 10.5 g/m²、PPTA 3.2 g/m²、アルミナ 3.2 g/m²)、耐熱層の空隙率 59.4% であった。走査型電子顕微鏡でフィルムを観察したところ、片面は約 0.1 μ m 以下のフィブリル状、層状の PPTA 樹脂からなり、そのフィブリル間に粒径 0.013 μ m 程度のアルミナ微粒子が分散しており、孔径 0.05 ~ 0.2 μ m の空孔を有する多孔質層であった。断面を観察すると、基材のポリエチレンセパレーターに PPTA 樹脂が入り込んで接着した状態で 2 層構造となっていた。本フィルムの透気度は 43 cc/sec であった。

【0117】4. シャットダウン性能の測定
上記フィルムの加熱前の 25℃における内部電気抵抗は 20 Ω であった。サンプルの温度を上げていくと、内部電気抵抗は徐々に下がっていくが、130℃付近より、内部電気抵抗が上がりだして 135℃付近で 2 K Ω に上昇した。さらに 200℃まで温度を上げたがメルトダウンによる電気抵抗の低下はなかった。以上の結果より本セパレーターは温度上昇時に電流を遮断する、シャットダウン機能および耐熱性を有することがわかった。

【0118】5. 非水電解質電池用セパレーターとしての評価

得られたフィルムの 8 サイクル目の放電容量は、193 mAh/g (放電電流 1.5 mA) であり、サイクル劣化もなく正常に動作した。負荷特性は 3 C で 53% であった。以上の結果より本セパレーターは、非水電解質電池用セパレーターとしての性能を有することがわかった。

【0119】実施例 8

1. 塗工用ポリイミド樹脂ドーブの調製

ポリマー濃度 20% の NMP 溶液のポリイミド樹脂 (PN20、; 新日本理化 (株) 製品) 100 g とアルミナ微細粒子 (日本アエロジル社製品; アルミナ C) を 10 g を、攪拌翼、温度計、窒素流入管および液体添加口を有する、500 ml のセパブルフラスコに秤取し、120 分間攪拌した。NMP 60 ml を加え 120 分間攪

拌した。ナノマイザーに 3 回通し、アルミナ微細粒子を十分分散させ、塗工ドーブを 1000 メッシュの金網でろ過した。その後、減圧下で脱泡し塗工用ドーブとした。

【0120】2. 多孔質フィルム層の作製

直径 550 mm、長さ 350 mm のドラム上に厚み 100 μ m の PET フィルムを巻いた。PET フィルムの上に基材 (ポリエチレンセパレーター、目付け 10.5 g/m²、厚み 16 μ m、空隙率 40%) を巻いた。基材の片側をテープでドラムに固定した。もう片方に 0.6 kg の重りを基材に均等に荷重がかかるように吊り下げた。ドラムの最上部に直径 25 mm のステンレス製塗工バーをドラムとのクリアランスが 0.03 mm になるように平行に配置した。ドラムと塗工バーの間に基材のテープで固定した側の端がくるようにドラムを回転させ、止めた。塗工バー手前の基材上に上記で調整した、塗工ドーブを供給しながら、ドラムを 0.5 rpm で回転させて、基材に塗工した。

【0121】基材全体を塗工し、さらにドラムを回転させながら、そのまま 23℃で湿度 50% の雰囲気 に 10 分間置き、PPTA を析出させた。100 μ m の PET フィルムと基材にドーブを塗工・析出させたフィルムを一体にしたままドラムより取り外してイオン交換水に浸漬し、イオン交換水を流しながら、12 時間洗浄した。洗浄後 PET フィルムをとり、湿润フィルムを、両面からポリエステル布に挟み、さらにアラミド製フェルトで挟んで、厚み 3 mm のアルミ平板の上に置き、その上から厚み 0.1 mm のナイロンフィルムを置いて、その回りをシーリング材でシールし、内部を真空中に引きながら、70℃で 6 時間乾燥して非水電解質電池用セパレーターを得た。

【0122】3. 非水電解質電池用セパレーターの物性
上記の乾燥フィルムは、厚みが 28.0 μ m、目付け 17.5 g/m² (ポリエチレンセパレーター 10.5 g/m²、PI 4.7 g/m²、アルミナ 2.3 g/m²) 耐熱層の空隙率 65.9% であった。走査型電子顕微鏡でフィルムの断面を観察したところ、多孔質のポリイミド樹脂の中にアルミナ微粒子が分散して、連続気泡になっているものが基材のポリエチレンセパレーターに入り込んで接着した状態で 2 層構造となっていた。本フィルムの透気度は 60 cc/sec であった。

【0123】4. シャットダウン性能の測定

上記フィルムの加熱前の 25℃における内部電気抵抗は、35 Ω であった。サンプルの温度を上げていくと、内部電気抵抗は徐々に下がっていくが、130℃付近より、内部電気抵抗が上がりだして 135℃付近で 2.5 K Ω に上昇した。さらに 200℃まで温度を上げたがメルトダウンによる電気抵抗の低下はなかった。以上の結果より本セパレーターは、温度上昇時に電流を遮断する、シャットダウン機能および耐熱性を有することがわ

かった。

【0124】5. 非水電解質電池用セパレーターとしての評価

得られたフィルムの8サイクル目の放電容量は、183 mA \cdot h/g (放電電流1.5 mA)であり、サイクル劣化もなく正常に動作した。負荷特性は3Cで61%であった。以上の結果より本セパレーターは、非水電解質電池用セパレーターとしての性能を有することがわかった。

【0125】実施例9

1. 塗工用ポリイミド樹脂ドーブの調製

ポリマー濃度20%のNMP溶液のポリイミド樹脂(PN20、;新日本理化(株)製品)50gとアルミナ微細粒子(住友化学社製品;スミコランダム、平均粒径0.3 μ m、粒径分布0.1~1.0 μ m)を150gを、攪拌翼、温度計、窒素流入管および液体添加口を有する、500mlのセパブルフラスコに秤取し、NMP350mlを加え120分間攪拌した。ナノマイザーに3回通し、アルミナ微細粒子を十分分散させ、塗工ドーブを減圧下で脱泡し塗工用ドーブとした。

【0126】2. 多孔質フィルム層の作製

直径550mm、長さ350mmのドラム上に厚み100 μ mのPETフィルムを巻いた。PETフィルムの上に基材(ポリエチレンセパレーター、目付け10.5 g/m²、厚み16 μ m、空隙率40%)を巻いた。基材の片側をテープでドラムに固定した。もう片方に0.6kgの重りを基材に均等に荷重がかかるように吊り下げた。ドラムの最上部に直径25mmのステンレス製塗工バーをドラムとのクリアランスが0.05mmになるように平行に配置した。ドラムと塗工バーの間に基材のテープで固定した側の端がくるようにドラムを回転させ、止めた。塗工バー手前の基材上に上記で調整した、塗工ドーブを供給しながら、ドラムを0.5rpmで回転させて、基材に塗工した。基材全体を塗工した後、さらにドラムを回転させながら、70℃で2時間加熱して溶媒を蒸発させて、非水電解質電池用セパレーターを得た。

【0127】3. 非水電解質電池用セパレーターの物性

上記の乾燥フィルムは、厚みが24.0 μ m、目付け28.1 g/m²(ポリエチレンセパレーター10.5 g/m²、PI1.1 g/m²、アルミナ16.5 g/m²)、耐熱層の空隙率25.7%であった。走査型電子顕微鏡でフィルムの断面を観察したところ、多孔質のポリイミド樹脂の中にアルミナ微粒子が分散して、連続気泡になっているものが基材のポリエチレンセパレーターに入り込んで接着した状態で2層構造となっていた。本フィルムの透気度は38 cc/secであった。

10 【0128】4. シャットダウン性能の測定

上記フィルムの加熱前の25℃における内部電気抵抗は、31 Ω であった。サンプルの温度を上げていくと、内部電気抵抗は徐々に下がっていくが、130℃付近より、内部電気抵抗が上がりだして135℃付近で2.8 K Ω に上昇した。さらに200℃まで温度を上げたがメルトダウンによる電気抵抗の低下はなかった。以上の結果より本セパレーターは、温度上昇時に電流を遮断する、シャットダウン機能および耐熱性を有することがわかった。

20 【0129】5. 非水電解質電池用セパレーターとしての評価

得られたフィルムの8サイクル目の放電容量は、183 mA \cdot h/g (放電電流1.5 mA)であり、サイクル劣化もなく正常に動作した。負荷特性は3Cで40%であった。以上の結果より本セパレーターは、非水電解質電池用セパレーターとしての性能を有することがわかった。

【0130】

30 【発明の効果】本発明の非水電解質電池用セパレーターは、高耐熱性でショート温度が高いという耐熱性含窒素芳香族重合体の特長を生かしつつ、さらにイオン透過性が良好で電池特性が良い。また、本発明の非水電解質電池用セパレーターは、過熱時にシャットダウンする安全性を備え、さらに加熱されても熔融せず、ショート温度が高いので、より安全性に優れている。さらに本発明のリチウム二次電池は、該セパレーターを使用することにより、ショート温度が高く、より安全性に優れている。